

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

CLIPPED IMAGE= JP02000309773A

PAT-NO: JP02000309773A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000309773 A

TITLE: CONDUCTIVE ADHESIVE AND BONDING METHOD USING SAME

PUBN-DATE: November 7, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

ASAMI, EIZABURO

ASAMI, MAKOTO

SHIMIZU, KOJI

COUNTRY

N/A

N/A

N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NIPPON HANDA KK

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP11324251

APPL-DATE: November 15, 1999

INT-CL (IPC): C09J201/00;C09J009/02 ;C09J011/04 ;H01R004/04

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a low-cost adhesive excellent in conductivity and repair properties by incorporating a specified amount of a main conductive filler comprising tin or a tin alloy; another conductive filler comprising silver or a silver alloy, gold or a gold alloy or a powdery filler coated with silver or gold; and a binder into the same.

SOLUTION: This adhesive contains 10-25 wt.% organic resin binder; at least 50 wt.% main conductive filler comprising tin or a tin alloy having a particle size of 3-30

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-309773

(P2000-309773A)

(43)公開日 平成12年11月7日(2000.11.7)

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

キーワード(参考)

C 0 9 J 201/00

C 0 9 J 201/00

9/02

9/02

11/04

11/04

H 0 1 R 4/04

H 0 1 R 4/04

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平11-324251

(22)出願日 平成11年11月15日(1999.11.15)

(31)優先権主張番号 特願平10-339710

(32)優先日 平成10年11月30日(1998.11.30)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(31)優先権主張番号 特願平11-42553

(32)優先日 平成11年2月22日(1999.2.22)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000111199

ニホンハンダ株式会社

東京都墨田区太平1丁目29番4号

(72)発明者 浅見 英三郎

東京都墨田区太平1丁目29番4号 ニホン

ハンダ株式会社内

(72)発明者 浅見 真

東京都墨田区太平1丁目29番4号 ニホン

ハンダ株式会社内

(72)発明者 清水 幸治

東京都墨田区太平1丁目29番4号 ニホン

ハンダ株式会社内

(74)代理人 100061273

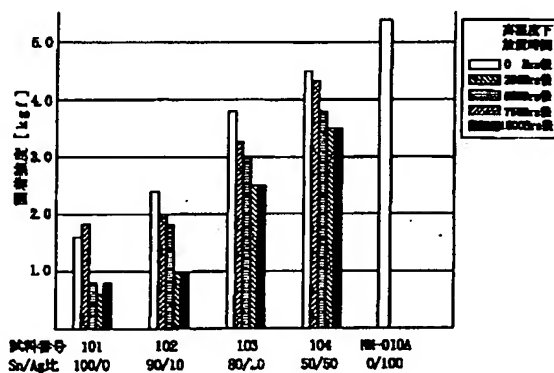
弁理士 佐々木 宗治 (外3名)

(54)【発明の名称】 導電性接着剤およびそれを使用した接着方法

(57)【要約】

【課題】 はんだ代替用として、安価で且つ導電性、リペア性に優れた導電性接着剤およびそれを使用した接着方法を提供する。

【解決手段】 導電性主フィラーを錫および/または銅合金とし、その他の導電性フィラーとして銀および/または銀合金、または金および/または金合金の粉体、あるいはそれらの金属をメッキした粉体フィラー、また導電性主フィラーを錫・銀・銅合金の粉体フィラーとし、その他の導電性フィラーを銀および/または銀合金の粉体フィラーあるいは銀メッキフィラーとした導電性接着剤であり、更には有機酸またはその誘導体、好ましくはアジピン酸を単体若しくは潜在性硬化剤の形乃至カプセルの形にて添加することにより導電性フィラーの表面を活性化する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機系樹脂と導電性フィラーからなる導電性接着剤において、錫および／または銅合金20～100wt％未満よりなる導電性主フィラーと、銀および／または銀合金、または金および／または金合金の粉体、あるいはそれらの金属をメッキした粉体フィラーよりなるその他の導電性フィラーと、バインダよりなることを特徴とする導電性接着剤。

【請求項2】 導電性主フィラーが錫・銅合金の粉体フィラー、その他の導電性フィラーが銀および／または銀合金の粉体フィラーあるいは銀メッキフィラーよりなることを特徴とする導電性接着剤。

【請求項3】 導電性主フィラーが錫・銀・銅合金の粉体フィラー、その他の導電性フィラーが銀および／または銀合金の粉体フィラーあるいは銀メッキフィラーよりなることを特徴とする導電性接着剤。

【請求項4】 前記錫・銅合金の粉体フィラーの合金が錫98～90wt％、銀2.0～10wt％の共晶合金であることを特徴とする請求項2に記載の導電性接着剤。

【請求項5】 前記錫・銀・銅合金の粉体フィラーの合金が銀1～5wt％、銅0.5～2wt％、銅残部よりなることを特徴とする請求項3に記載の導電性接着剤。

【請求項6】 導電性主フィラーの錫および／または銅合金が20～90wt％であることを特徴とする請求項1に記載の導電性接着剤。

【請求項7】 導電性主フィラーの錫および／または銅合金が50～90wt％、であることを特徴とする請求項1に記載の導電性接着剤。

【請求項8】 導電性主フィラーの錫および／または銅合金が50～90wt％、であり、バインダが熱硬化性接着剤であることを特徴とする請求項1に記載の導電性接着剤。

【請求項9】 バインダ量が10～25wt％であることを特徴とする請求項6乃至8のいずれか1項に記載の導電性接着剤。

【請求項10】 有機系樹脂と導電性フィラーからなる導電性接着剤において、50wt％以上100wt％未満の錫、ニッケル、銅より選ばれた金属および／または該金属のそれぞれの合金よりなる導電性主フィラーと、銀、金より選ばれた金属および／またはそれらの合金の粉体フィラー、あるいは銀または金をメッキした粉体フィラーよりなるその他の導電性フィラーと、更に添加物として0.1wt％～3.0wt％の有機酸またはその誘導体を有することを特徴とする導電性接着剤。

【請求項11】 前記導電性主フィラーが錫・銅合金の粉体フィラー、その他の導電性フィラーが銀および／または銀合金の粉体フィラーあるいは銀メッキフィラーよりなることを特徴とする請求項10に記載の導電性接着剤。

【請求項12】 前記導電性主フィラーが錫・銀・銅合金の粉体フィラー、その他の導電性フィラーが銀および／または銀合金の粉体フィラーあるいは銀メッキフィラーよりなることを特徴とする請求項10に記載の導電性接着剤。

【請求項13】 前記導電性主フィラーがニッケルまたは銅、および／またはそれらの合金であることを特徴とする請求項10に記載の導電性接着剤。

【請求項14】 前記添加物が1価または2価のカルボン酸であることを特徴とする請求項10乃至13のいずれか1項に記載の導電性接着剤。

【請求項15】 前記添加物がアジピン酸であることを特徴とする請求項10乃至14のいずれか1項に記載の導電性接着剤。

【請求項16】 前記添加物が潜在性硬化剤の形で添加されたものであることを特徴とする請求項10至15のいずれか1項に記載の導電性接着剤。

【請求項17】 前記添加物がカプセルの形で添加されたものであることを特徴とする請求項10至15のいずれか1項に記載の導電性接着剤

【請求項18】 前記請求項1乃至17のいずれか1項に記載の導電性接着剤を使用することを特徴とする接着方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、導電性接着剤およびそれを使用した接着方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在電子機器業界において半導体やその他の精密電子部品の組立に導電性接着剤が使用されており、この導電性接着剤は、銀、金、ニッケル、カーボン等を導電性を発現するフィラーとし、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂等をバインダとして、これらのフィラーとバインダを硬化剤や溶剤と共に、目的に合わせて適当に配合し、所定の導電性接着剤を得ている。また一方、最近の電子機器の鉛フリー化のトレンドを契機として、これらの導電性接着剤を一般電子機器基板のアッセンブリーに、はんだ代替接合材として利用しようとする試みがなされている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】近年地球環境汚染の問題が世界的にクローズアップされてきており、現在電子機器の組立に大量に使用されているもう一方の接線材料である鉛合金はんだの鉛成分が、該電子機器の製造時および廃棄時に地中に溶けだし地下水を汚染する問題が注目されてきている。この解決のために、鉛を使わないはんだの開発と使用が業界の緊急の課題となってきた。また更に電子機器の製造に当たっての環境問題としては、この他にオゾン層の保護を目的として、部品や機器の洗浄に多用されてきたフロン溶剤の使用中止の問題、また

蒸発性有機物(VOC)の使用規制問題等があり、はんだ付けの分野では、単に鉛フリーはんだの開発だけでは解決しない部分が尚残されている。

【0004】このような状況下において、問題解決の早道としてははんだ付けによる電子機器の組立を、導電性接着剤による組立に変更することが、一部学会等でも提起されている。しかしながら、導電性接着剤により従来のはんだ付けに匹敵する導電性を確保するためには、ニッケル、ヤカーボン等を導電フィラーとしたものでは不満足であり、現状では銀、金等を導電性フィラーとするものを使用せざるを得ないこととなっている。しかし銀、金は一般的なはんだ材料(錫、鉛)の価格に比べて極めて高価であり、この問題が技術上の問題の他に導電性接着剤の採用を検討する上でのネックとなっている。

【0005】更にまた、従来導電性接着剤に使用されている接着剤は前記のようにエポキシ樹脂接着剤などの熱硬化性樹脂が主に使用されている。この場合、いわゆるリペア性、即ち必要により電子基板からチップを取り外す場合の取り外しの容易性は、従来のはんだの場合は、はんだこてなどで加熱することにより簡単に取り外しが可能であったのに比し問題があった。

【0006】即ち、それは熱硬化性樹脂接着剤を使用していた従来の導電性接着剤では、加熱により熱硬化性樹脂接着剤が溶けたり軟らかくなったりしないため、リペア性が極めて悪いという欠陥であった。この接着剤を熱可塑性樹脂接着剤にすることにより、これに対処しようとする方向もあるが、その耐熱強度や接着強度の点で必ずしも十分でなく、また溶剤をヴェイバーライズするための作業性および経済的にも不利であるところから、熱硬化性樹脂接着剤を接着剤として使用したいとする根強い要求がある。

【0007】また一方、これらの導電性接着剤を半導体のようにパッケージングされるものでは問題ないが、一般基板のように大気中に露出したまま機器に組み込まれるものにあっては、高温高湿環境下では、湿気の影響により部品接合部の導電性の低下や接合強度の低下をもたらしてしまう。これは、バインダとして使用されているエポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂等の合成樹脂が概して耐湿正が十分でないことに起因している。

【0008】すなわち、これらの合成樹脂の組織が極めてミクロ的に粗大のため、湿気が合成樹脂組織の間隙を縫って浸透し、それが基板の電極や部品電極の表面を急速に酸化させ、更に金属フィラー表面をも酸化させ、接合部全体の導電性の低下や接合強度の劣化を引き起こすのである。

【0009】この耐湿正の問題を改善するために過去様々な提案がなされている。すなわち、バインダ内に酸を併存させて電極表面をクリーニングし、導電性を回復させようとするもの、針状フィラーを利用し電極部への突

き刺さることで導電性や接合強度を確保しようとするものなどであるが、何れも方法が複雑であるばかりか、未だ十分とは言えないものであった。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、はんだ代替用導電性接着剤として、安価で且つ導電性の優れた、またリペア性の良い導電性接着剤を提案し、上記課題を解決するものである。即ち、錫および/または錫合金20~100wt%未満よりなる導電性主フィラーと、銀および/または銀合金、または金および/または金合金の粉体、あるいはそれらの金属をメッキした粉体フィラーよりなるその他の導電性フィラーと、バインダよりなる導電性接着剤により、また導電性主フィラーが、錫・銀合金の粉体フィラー、その他の導電性フィラーが銀および/または銀合金の粉体フィラーあるいは銀メッキフィラーよりなる導電性接着剤により、更にまた導電性主フィラーが、錫・銀・銅合金の粉体フィラー、その他の導電性フィラーが銀および/または銀合金の粉体フィラーあるいは銀メッキフィラーよりなる導電性接着剤により解決せんとするものである。

【0011】また前記錫・銀合金の粉体フィラーの合金を錫98~90wt%、銀2.0~10wt%の共晶合金とすることを特徴とする導電性接着剤により、更に前記錫・銀・銅合金の粉体フィラーの合金が銀1~5wt%、銅0.5~2wt%、錫残部よりなることを特徴とする導電性接着剤により解決を図ろうとするものである。

【0012】更に導電性フィラーが、錫および/または錫合金50~90wt%、その他の導電性フィラーが銀および/または銀合金、または金および/または金合金の粉体、あるいはそれらの金属をメッキした粉体フィラーよりなることを特徴するリペア性に優れた導電性接着剤により解決せんとするものである。

【0013】また、導電性フィラーの表面を活性化することにより、即ち、有機系樹脂と導電性フィラーからなる導電性接着剤において、50wt%以上100wt%未満の錫、ニッケル、銅より選ばれた金属および/または該金属のそれぞれの合金よりなる導電性主フィラーと、銀、金より選ばれた金属および/またはそれらの合金の粉体フィラー、あるいは銀または金をメッキした粉体フィラーよりなるその他の導電性フィラーと、更に添加物として0.1wt%~3.0wt%の有機酸またはその誘導体を有することを特徴とする導電性接着剤により、また、添加物を1価または2価のカルボン酸、好ましくは、アジピン酸とすることにより、更に、この添加物を潜在性硬化剤の形、またはカプセルの形で添加することを特徴とする導電性接着剤により解決しようとするものである。なお、本発明における潜在性硬化剤とは、例えばロジン、ポリエステル、ポリアミド等の熱可塑性樹脂に有機酸を所望量加えて、平均粒径20μm程

度の粉末状にしたものをいう。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を更に詳細に説明する。なお、以下の説明は本発明の理解を容易にするためのものであり、本発明を限定するものではない。本発明の導電性接着剤は、導電性フィラーの大部分が錫および錫合金により構成されているため、導電性フィラーの価格が1/2から1/3と大幅に下落することにより、導電性接着剤自体の価格も従来品に比べ1/2から1/3と大幅に廉価となり、費用の点や加熱温度等の技術上のメリットと併せて、殆どはんだ付けに匹敵し得るものを實現できる。また本発明による導電性接着剤は、導電性性能、固着強度（接合強度）、耐久性等は、銀フィラーによる従来タイプの導電性接着剤の値に劣ることはなく、一部においてはむしろそれらを凌駕する特性すら示すものである。

【0015】はんだ代替用導電性接着剤の材料選択に当たっては、導電性に優れ、且つ安価な材料として銅または銅合金、ニッケルまたはニッケル合金も考えられる。銅粉および銀メッキ銅粉は、試験の結果耐湿性、耐熱衝撃性の点で性能が若干劣るが、長所を生かして使用することができる。

【0016】錫または錫合金は材料価格のみならず、熔融温度、フィラー加工性等の点からも、また鉛フリーはんだの中心的な原料および合金として当初目的に合うものであり、しかも鉛フリーはんだ粉体をそのまま利用できる長所もあり安価な導電フィラー材として極めて好ましいものである。本発明の導電性接着剤は従来導電性接着剤としては全く省みられなかった錫および錫合金を導電フィラー材としたところに特徴がある。

【0017】錫および／または錫合金をフィラーとする場合、次のような問題点があった。即ち、錫そのものは電気抵抗が他の金属に比べ大きく、従って導電性は銀に比べて約1/6、金に比べても約1/4程度であり、この点をカバーすることが錫および／または錫合金を主フィラーとして使用する場合におけるポイントとなる。本出願人は錫および／または錫合金を主フィラーとし、これに適当量の銀を加えることにより、またそれぞれの粒度、粒度分布、形状を考慮することにより、この問題を解決したものである。

【0018】この場合、軟質で導電性能の勝れた銀、金およびそれらの合金を一種の接点改良のためのバインダ作用を期待するものであり、フィラー間の接点数およびコンタクト面積の相乗効果として導電性を向上させる。勿論フィラー粒子の微細化は製造コストの引き上げを伴うものであり、そこには自ずと限界がある。本発明では実験の結果、錫または錫合金フィラーとしては3～30μm、銀または銀合金フィラーとしては0.5～20μmが好ましいことがわかった。

【0019】また、バインダとしては熱硬化性樹脂また

は熱可塑性樹脂を用いることができる。熱硬化性樹脂としてはエポキシ樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられる。その他の成分として硬化剤および添加剤があるが、本発明における有機酸はその他の添加剤として扱われる。

【0020】熱可塑性樹脂としてはポリアミド、ポリアクリル、ポリスチレン、ポリエステル各樹脂およびその共重合体などが使用できる。また、希釈剤を同時に使用することもでき、希釈剤は一般の有機溶剤の内から選ばれる。

【0021】本発明においては、錫または錫合金フィラーを所定以上の割合で作成した場合に、バインダとしての接着剤が熱硬化性樹脂であっても、250℃に加熱することにより、該錫または錫合金フィラーは、自分自身が導電性接着剤内で熔融し、バインダを介する導電性接着剤の形態を解体せしめることが発見された。即ち、この導電性接着剤の形態の解体により、固定されていたチップを容易に取り外すことが可能となった。リペア温度は当該導電性接着剤部分において使用錫合金フィラーの熔融温度 T_m より20℃以上の温度であることが好ましい。また錫または錫合金フィラーの量は50%を割るとリペア性が低下する。この場合バインダ量を少なくすることによりリペア性の改善が認められるが、その反面接着強度が低下するためバインダ量は10%程度が下限限界値とみられる。（表6参照）また、該バインダ量が30%を越えると接触抵抗値が大幅に増加する。このため本発明におけるバインダ量の上限は接触抵抗値の安定する25%を限界とした。

【0022】また、導電性主フィラーとしての錫または錫合金フィラーを所定以上の割合にした場合、即ち、その他の導電性フィラー、例えば銀フィラーの量が少なくなると、接触抵抗および電気比抵抗の値が急激に劣化する。この劣化を防止するために導電性主フィラーの表面を活性化することにより劣化の改善を図ることができる。

【0023】導電性主フィラーの活性化は有機酸または誘導体、特に1価または2価のカルボン酸、好ましくはアジピン酸を添加することにより得ることができる。この場合均一な添加、混合を容易にするために、添加剤は潜在性効果剤の形、またはカプセル形状にして添加することが好ましい。またその添加量は導電性主フィラーの表面のみを活性化するのに十分な量であれば良く、また過多に過ぎると粘度が上昇し印刷や塗布作業性が困難になり、また接触抵抗値が低下する。実験の結果導電性接着剤の0.1～3.0wt%程度が好ましいことがわかった。

【0024】以下実施例に基づき具体的に説明する。なお、本発明はその要旨を越えない限り、以下に説明する諸例の構成に限定されるものではない。

【0025】

【実施例】実施例1：本実施例1は錫（以下Sn）を導

電性主フィラーとした場合である。ここに用いられた錫フィラーは粒度10~30 μ mの球状の粉体であり、試験試料アイテムとして、導電性フィラーを錫100%で構成したもの(試料番号101)、導電性主フィラーに錫フィラー、その他の導電性フィラーとして市販の銀フィラー(従来のフィラー)とを、各配合比90/10(試料番号102)、80/20(試料番号103)、50/50(試料番号104)の割合で混合したものを作成し、これを銀フィラー100wt%の通常の導電性接着剤製品(ニホンハンダ(株)製品番号NH-010 10【表1】

A)の場合と比較試験した。2125チップ部品を基板*

実施例1 導電性主フィラー:Snフィラー

接合試料の硬化条件:130℃/15分加熱

OL;導通なし

試験条件(湿度条件):85℃・85%RH

-;未測定

試料番号	101	102	103	104	NH-010A
配合率					
錫フィラー	80	72	64	40	0
銀フィラー	0	8	16	40	80
バインダー	20	20	20	20	20
粘度 (poise)	2300	1800	1700	1600	1700
固着強度					
0時間後	1.6	2.4	3.8	4.5	5.4
250々	1.8	2.0	3.3	4.3	-
500々	0.8	1.8	3.0	3.8	-
750々	0.6	1.0	2.5	3.5	-
1000々	0.8	1.0	2.5	3.5	-
接触抵抗					
0時間後	OL	>1000	877	250	177
250々	OL	>1000	950	240	-
500々	OL	OL	900	245	-
750々	OL	OL	>1000	260	-
1000々	OL	OL	>1000	243	-
電気比抵抗					
0時間後	8.0	7.5	6.8	5.5	3.0
250々	7.3	-	-	6.6	-
500々	12.5	-	-	6.0	-
750々	13.5	-	-	6.4	-
1000々	12.5	-	-	7.3	-

固着強度 [kgf]、接触抵抗 [m Ω]、電気比抵抗 [$\times 10^{-4} \cdot \Omega \text{cm}$]

*に通常の標準作業内容により接合して接合試験片とし、後述する測定方法による接合直後の接合強度(固着強度:kgf)、導電性(接触抵抗:m Ω)、電気比抵抗($\times 10^{-4} \cdot \Omega \text{cm}$)を測定した。また該接合試験片を高湿度環境の下(湿度条件:85℃/85%RH)に放置し、一定時間毎にその数値変化の状態を測定し、前記の特性の変化を調べた。表1および図1~3はその試験結果を示す。

【0026】

標である接触抵抗値も接合直後において既にOL（導通なし）であり、主フィラーを化学的表面処理によりフィラー粒子表面の活性が高度に改善されなければ（この場合、表面酸化率の低減などによる導電性の向上と濡れ性の改善）使用は困難と考えられる。また、試料番号102（錫フィラー90%、銀フィラー10%）は、固着強度が低く、接触抵抗も接合直後において1000mΩ以上であり、そのままではペースト型接着剤としての使用は困難といえる。しかし電気比抵抗は接合直後において $10^{-4}\Omega\text{cm}$ オーダーとなっており、適用方法、例えば圧着型接着剤などの特殊な接着剤としての利用は可能であろう。

【0028】試料番号103（錫フィラー80%、銀フィラー20%）は、接合直後において固着強度は4.0kgfに近い値を示しており、また接触抵抗も1000mΩを切る値を示しているため、導電性主フィラーの化学的表面処理により粒子の表面活性を高めれば、十分ペースト型接着剤として使用することができる。

【0029】試料番号104（錫フィラー50%、銀フィラー50%）は、銀フィラー100%のの接着剤に概ね匹敵する良好なデータであり、当該試験の後に行われた硬化条件による固着強度および接触抵抗のデータ（表5）によれば、最適硬化条件を適用した場合は銀フィラー100%のものよりも勝れた性能を示している。

【0030】実施例2：電導性主フィラーとして錫96.5wt%、銀3.5%の錫銀共晶合金粉を用いた場合の前記実験と同一の条件による試験を行った。本実施例では錫96.5wt%、銀3.5wt%の錫銀共晶合金粉は、粒度は3~30μmの球状の粉体であり、試験試料のアイテムとしては該電導性主フィラー100%のもの（試料番号201）、該電導性主フィラーとその他のフィラーとしての市販の銀フィラー（従来のフィラー）との各配合比90/10（試料番号202）、80/20（試料番号203）、50/50（試料番号204）の割合で混合したものを作成した。これを銀フィラー100%の通常の導電性接着剤製品（ニホンハンダ（株）製品番号NH-010A）の場合と比較試験した。前記実施例1と同様に2125チップ部品を基板に通常の標準作業内容により接合して接合試験片とし、接合直後の接合強度（固着強度：kgf）、導電性（接触抵抗：mΩ）、電気比抵抗（ $\times 10^{-4}\Omega\text{cm}$ ）を測定した。また、該接合試験片を高湿度環境の下に放置し一定時間毎にその数値変化の状態を測定し、前記特性の変化を調べた。表2および図4~6はその比較試験結果である。

【0031】

【表2】

実施例2 導電性主フィラー：錫／3.5銀共晶合金フィラー

接合試料の硬化条件：130℃／15分加熱

試験条件（湿度条件）：85℃・85%RH

試料番号	201	202	203	204	NH-010A
配合率					
錫／銀フィラー	80	72	64	40	0
銀フィラー	0	8	18	40	80
バインダー	20	20	20	20	20
粘度 (poise)	2000	1800	1700	1500	1700
固着強度					
0時間後	1.5	2.8	4.0	4.5	5.4
250々	1.6	2.6	4.1	4.5	-
500々	1.0	2.5	4.1	4.4	-
750々	1.0	2.4	4.0	4.5	-
1000々	0.8	2.2	3.9	4.2	-
接触抵抗					
0時間後	OL	>1000	780	183	177
250々	OL	>1000	830	166	-
500々	OL	>1000	850	155	-
750々	-	>1000	>1000	170	-
1000々	-	>1000	>1000	188	-
電気比抵抗					
0時間後	5.6	6.5	5.5	0.5	3.0
250々	5.8	5.6	6.8	0.6	-
500々	7.2	8.0	6.0	0.6	-
750々	8.5	8.4	7.2	1.0	-
1000々	10.2	9.8	7.0	1.3	-

固着強度 [kgf]、接触抵抗 [mΩ]、電気比抵抗 [$\times 10^{-4} \cdot \Omega \text{cm}$]

【0032】表2および図4～6より以下のことが知られる。試験番号201（錫銀共晶合金フィラー100％）は、固着強度が初期値において2.0以下と低く、また、接触抵抗も接合直後でOL（導通なし）であり、導電性主フィラーの化学的表面処理により粒表面の活性が高度に改善されなければ（表面酸化率の低減による導電性の改善と濡れ性改善）使用は困難と考えられる。

【0033】試験番号202（錫銀共晶合金フィラー90％、銀フィラー10％）は、固着強度が1000時間湿度試験において3.0～2.0kgfであり、接触抵抗もOLがなく、電気比抵抗は $10^{-4} \Omega \text{cm}$ レベルを維持しているため、導電性主フィラーの化学的表面処理により粒子の表面活性を高めれば、十分ペースト型接着剤として使用することができる。

【0034】試験番号203（錫銀共晶合金フィラー80％、銀フィラー20％）は、固着強度が1000時間湿度試験において概ね4.0kgf台をキープしており、接触抵抗も初期値において1000mΩ以下の値をしめしており、導電性主フィラーの表面処理により粒子の表面活性を高めれば、十分ペースト型接着剤として使用することができる。

30* 【0035】試験番号204（錫銀共晶合金フィラー50％、銀フィラー50％）は、すべてのデータにおいて銀100％の接着剤と同等または一部ではより良いデータを示しており、全く問題のない接着剤を得ることができた。

【0036】実施例3：導電性主フィラーとして、錫95.3wt％、銀3.5wt％、銅1.2wt％三元共晶合金粉末を用い、その他のフィラーとして銀フィラーの量を変化し、前記試験条件と同一の条件により試験した。なお、いずれも粒度10～30μmの球状の粉体である。試験試料のアイテムとしては、該導電性主フィラー100％のもの（試料番号301）、該導電性主フィラーとその他のフィラーとしての市販の銀フィラー（従来のフィラー）との各配合比が90／10（試料番号302）、80／20（試料番号303）、50／50（試料番号304）の割合で混合したものを作成した。これを銀フィラー100％の通常の導電性接着剤製品（ニホンハンダ（株）製品番号NH-010A）の場合と比較試験した。前記実施例1と同様に2125チップ部品を基板に通常の標準作業内容により接合して接合試験片とし、接合直後の接合強度（固着強度：kgf）、

導電性（接触抵抗： $m\Omega$ ）、電気比抵抗（ $\times 10^{-4} \cdot \Omega \cdot cm$ ）を測定した。また該接合試験片を高湿度環境の下（湿度条件：85℃/85%RH）に放置し一定時間毎にその数値変化の状態を測定し、前記特性の変化を調べ*

*た。表3および図7～9はその比較試験結果を表したものである。

【0037】

【表3】

実施例3 導電性主フィラー：銅/3.5銀/1.2銅共晶合金フィラー

接合試料の硬化条件：130℃/15分加熱

試験条件（湿度条件）：85℃・85%RH

試料番号	301	302	303	304	NH-010A
配合率					
銅/銀/銅共晶合金フィラー	80	72	64	40	0
銀フィラー	0	8	16	40	80
バインダー	20	20	20	20	20
粘度 (poise)	2000	1800	1700	1500	1700
固着強度					
0時間後	1.7	5.9	7.6	4.0	5.4
250々	1.6	4.7	5.8	4.1	—
500々	1.4	4.8	4.5	2.8	—
750々	1.8	3.8	3.3	2.8	—
1000々	1.7	2.5	2.6	2.5	—
接触抵抗					
0時間後	OL	>1000	340	163	177
250々	OL	>1000	320	213	260
500々	OL	>1000	440	179	293
750々	OL	>1000	545	208	290
1000々	OL	>1000	490	210	202
電気比抵抗					
0時間後	6.0	4.8	3.5	0.3	3.0
250々	—	3.5	—	0.7	—
500々	—	4.0	—	0.7	—
750々	—	4.9	—	1.0	—
1000々	—	4.5	—	1.0	—

固着強度 [kgf]、接触抵抗 [$m\Omega$]、電気比抵抗 [$\times 10^{-4} \cdot \Omega \cdot cm$]

【0038】試料番号301（導電性主フィラー100%）は固着強度が低く、接触抵抗も接合直後の測定値はOL（導通なし）であり、導電性主フィラーの化学的表

面処理により粒表面の活性を高めても使用は困難と考えられる。

【0039】試料番号302（配合比90/10）は固着強度、電気比抵抗は銀フィラー100%の通常の導電性接着剤製品にはほぼ匹敵する値を示している。しかし接触抵抗は1000 $m\Omega$ と大きく、粒度、形状などによる改善を必要としている。

【0040】試料番号303（配合比80/20）は、試料番号302に比べて接触抵抗が大きく改善されており、また固着強度、電気比抵抗は従来の通常の導電性接着剤製品にはほぼ匹敵する値となっている。本導電性主フ※

※フィラーの場合はこの配合辺りが通常状態での限界と思われる。

【0041】試料番号304（配合比50/50）は、固着強度、接触抵抗、電気比抵抗共銀フィラー100%の通常の導電性接着剤製品に対し、むしろ凌駕する性能を示しており、十分使用することが出来る。

【0042】表4および図10は試料番号301、302、303、304と同一の試料により、125℃/15分、常温曝し時間5分、-55℃15分、常温曝し時間5分合計40分を1サイクルとする熱衝撃条件にて熱衝撃試験を行った結果を示す。なお、接合試料の硬化条件はいずれも130℃/15分である。

【0043】

【表4】

実施例4 導電性主フィラー：錫／3.5銀／1.2銅共晶合金フィラー

接合試料の硬化条件：130℃／15分加熱

熱衝撃試験条件：125℃15s／885s／-55℃15s／885s(4021942)

試料番号	301	302	303	304	NH-010A
配合率					
Sn/Pbフィラー	80	72	64	40	0
銀フィラー	0	8	16	40	80
バインダー	20	20	20	20	20
粘度 (poise)	2000	1800	1700	1500	1700
固着強度					
0時間後	1.7	5.9	7.8	4.0	5.4
250々	1.1	5.1	6.6	4.6	4.6
500々	0.7	4.6	6.5	4.6	3.1
750々	0.7	4.6	4.5	4.6	2.8
1000々	0.8	4.5	4.6	4.7	2.8
接触抵抗					
0時間後	OL	>1000	340	163	177
250々	OL	>1000	305	163	217
500々	OL	>1000	310	189	200
750々	OL	>1000	345	203	208
1000々	OL	>1000	360	210	193
電気比抵抗					
0時間後	6.0	4.8	3.5	0.3	3.0
250々	-	4.5	-	0.5	-
500々	-	4.8	-	0.5	-
750々	-	5.1	-	1.2	-
1000々	-	5.5	-	1.0	-

固着強度 [kgf]、接触抵抗 [mΩ]、電気比抵抗 [$\times 10^{-4} \cdot \Omega \text{cm}$]

【0044】熱衝撃試験による結果は、いずれの場合も劣化の傾向は緩慢で同レベルと認められた。即ち、固着強度は時間と共に低下して行くが実用上差し支えない程度のものであり、また接触抵抗、電気比抵抗は時間による変動も少なく、特に試料304の性能は、従来のNH-010Aの値を凌駕している。

【0045】表5は、試料番号304（錫・銀・銅三元共晶合金フィラー50%、銀フィラー50%）における硬化条件（処理温度×処理時間）を変えて、固着強度 *

30* (kgf)、接触抵抗 (mΩ) への影響を試験した結果を示す。固着強度は、硬化温度が150℃、170℃のレベルにおいてむしろ向上する傾向にあるが、170℃を越えると接触抵抗は明らかに増加しており、170℃をこえた条件での硬化処理は好ましくないことを示している。

【0046】

【表5】

接合試料硬化条件（処理温度×処理時間）と固着強度、接触抵抗

試験試料：試料番号304

（錫・銀・銅三元共晶合金フィラー50%、Agフィラー50%）

	固着強度 [kgf]				接触抵抗 [mΩ]			
時間 (分)	15	30	45	60	15	30	45	60
温130	4.0	4.4	5.0	5.1	190	182	226	195
150	5.3	6.1	6.3	5.5	212	178	207	202
度170	5.2	5.9	6.3	5.2	251	301	238	229
190	5.2	5.1	5.5	5.1	322	336	279	321

【0047】前記粘度の測定は、標準動粘度計（東機産※50※業製RB80型）により、測定容量2.7±0.3m

1、温度 $25 \pm 0.3^\circ\text{C}$ 、回転条件20 r. p. m. \times 3 min. の条件で測定した。また固着強度は、100 mm \times 40 mmのガラスエポキシ基板の片側に150 μ m厚のメタルマスクを用いて塗布し、チップマウントにより2125チップコンデンサを標準搭載した後、130 $^\circ\text{C}$ 熱風式オープン中にて15 min. 加熱、硬化したものを試験試料とした。測定は固着強度試験機により押圧速度23 mm/min. で加圧し、剪断破壊したときの荷重kgfをもって、固着強度とした。試験度数は10であり、その平均値をもって示した。

【0048】前記接触抵抗の測定は、前記と同様のガラスエポキシ基板を用い、基板中央部のランドに跨るように4 mm Φ \times 150 μ m厚の試料を塗布し、130 $^\circ\text{C}$ 熱風式オープン中にて15 min. 加熱、硬化したものを試験試料とした。これをデジタルマルチメータ（アドバンテスト製）を用いて、電極間（50 mm）における接触抵抗値（m Ω ）を測定した。試験度数は5であり、その平均値をもって値とした。

【0049】電気比抵抗の測定は下記の要領で行った。まず、予め準備した枠金型（中央部10 \times 70 \times 0.3 mmのくり抜き型）によりプレス成形により試験片を作製した。即ち該金型にNH-051A（M005）の必*

導電性接着剤試料番号：

101、102、103、104（各バインダー量20%）

201、202、203、204（各バインダー量20%）

103A（バインダー量15%）、103B（バインダー量10%）

103C（バインダー量5%）

リベア温度	200 $^\circ\text{C}$	230 $^\circ\text{C}$	250 $^\circ\text{C}$
試料番号			
101	×	△	●
102	×	△	●
103	×	×	○
104	×	×	△
103A	×	△	○
103B	×	△	○
103C	×	○	●
201	●	●	●
202	○	●	●
203	○	●	●
204	△	○	○

リベア性 ●：優 ○：良 △：可 ×：不可

【0052】表6の結果より、リベア性は錫または鉛合金フィラーの割合が50%程度が合否の境と見受けられる。また、リベア温度は当該導電性接着剤部分においてフィラー溶融点の20 $^\circ\text{C}$ 以上の温度で処理することが必要であることがわかった。更にバインダー量を減少させるとリベア性の改善が認められる。（試料番号103A～※50

*要量を充填し、プレス温度130 $^\circ\text{C}$ \times 15 min.、ゲージ圧力100 kg/cm 2 の条件でプレス成形して試験片を作製した。これを金型から取り出し25 $^\circ\text{C}$ （室温）で1時間放冷して測定試料とした。測定値は、デジタルマルチメータ（アドバンテスト製）による電極間（50 mm）における抵抗値（ Ω ）から、電気比抵抗 $\rho = R \times t \times W / L$ 但し、R：抵抗値（ Ω ）、t：試料厚み（cm）、W：試料幅（cm）、L：測定電極間距離（cm）の算式から求めた。試験度数は5回であり、その平均値をもって値とした。

【0050】実施例4：前述の試料番号101～104、および201～204の試料を使用し、100 mm \times 40 mmのガラスエポキシ基板に150 μ m厚みのメタルマスクを用いて塗布しチップマウントにより2125チップコンデンサを標準搭載し、接合試料の硬化条件を130 $^\circ\text{C}$ /15分加熱として接着固定した。一昼夜放置後、200 $^\circ\text{C}$ および250 $^\circ\text{C}$ で10 sec部分加熱し、取り外しの可否でリベア性を判定した。試験個数は各3個である。

【0051】

【表6】

※103C参照）しかしながら、試料番号103Cでは接着強度が低下し、導電性接着剤としての使用に適さない。10%程度が下限限界値とみなされる。また、該バインダー量が30%を越えると接触抵抗値が大幅に増加する。このため本発明におけるバインダー量の上限は接触抵抗値が安定している25%を上限限界値とした。

【0053】実施例5～13：フィラー粒子の表面を活性化し、更に接触抵抗値を改善する目的で実施例5～13として、有機酸としてのアジピン酸、セバシン酸および潜在性硬化剤を加えた試料番号401～409を作成した。各組成内容を表7に示す。なお、本表7における導電性接着剤組成および添加剤における数字は導電性フィラー100重量部に対する各量を重量部にて示したものである。この内、試料番号401と402はアジピン酸の量を、また試料番号407～409は潜在性硬化剤*

*の量を変化した場合の影響を調査するためのものであり、試料番号404と405は有機酸の種類、即ち、アジピン酸、セバシン酸の差による影響を調査するものである。なお、本発明における潜在性硬化剤とは、例えばロジン、ホリエステル、ポリアミド等の熱可塑性樹脂に有機酸を所望量加えて、平均粒径20 μ m程度の粉末状にしたものをいう。

【0054】

【表7】

項目\試料	5	6	7	8	9	10	11	12	13
A. エポキシ樹脂系導電性接着剤組成									
量フィラー	-	-	70	-	-	70	-	-	-
量/量/割合合金フィラ	70	70	-	90	90	-	90	90	90
量フィラー	30	30	30	10	10	30	10	10	10
エポキシ樹脂	15	15	15	15	15	15	15	15	15
量	3	3	3	3	3	3	3	3	3
量	1	1	1	1	1	1	1	1	1
B. 添加物-(有機酸)									
アジピン酸	1	0.5	1	2	-	1	1	1	1
セバシン酸	-	-	-	-	2	-	-	-	-
潜在性硬化剤	-	-	-	-	-	2.5	2.5	5	10

硬化前特性

粘度(pois)	2100	2000	2600	2400	2400	2400	2100	2050	1520
----------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

硬化後特性

ビッカース硬度(HPa)	80	85	80	85	92	88	80	75	85
--------------	----	----	----	----	----	----	----	----	----

【0055】実施例5～13共、試料作成方法は略同一条件にて行った。即ち、フィラーおよびバインダにそれぞれ所定量の有機酸、潜在性硬化剤を加え、3本ロールにより5分間混練し、ペースト状の導電性接着剤（試料番号401～409）を得た。これを前記と同様の試験※

※方法により粘度、固着強度、接触抵抗値を各比較測定した。測定結果を表8に示す。

【0056】

【表8】

項目\試料	5	6	7	8	9	10	11	12	13
固着強度(kgf)	4.4	4.5	4.0	3.0	2.9	3.8	2.5	2.0	1.9
接触抵抗(m Ω)	180	190	170	350	500	175	180	250	650
電極の長さ	とし	とし	とし	とし	とし	とし	とし	とし	とし

【0057】表8より明らかなように、実施例7（試料番号403）の接着抵抗値は170（m Ω ）とアジピン酸の添加されていない試料番号103が877m Ω であるのに比較して、170m Ω と著しく改善されており、また、試料番号302の接触抵抗値が>1000m Ω であったのに対し、実施例8（試料番号404）、実施例9（試料番号405）の接触抵抗値は350m Ω および500m Ω と改善されており、いずれも有機酸添加によるフィラー粒子表面、電極面の活性化、およびそれによる接着抵抗値の減少に大きな効果があることがわかった。

40★【0058】なお有機酸、潜在性硬化剤の量が多くなると、固着強度は多少落ちる傾向となり、また、接触抵抗値も若干多くなる傾向にある。しかしながら、いずれも有機酸、潜在性硬化剤を添加しないものに比して、性能は大幅に改善されたレベルであり、実用上問題とならない。なお、実施例13試料（番号409）の潜在性硬化剤の量が10重量部の場合では、接触抵抗値が650m Ω であり、耐湿度試験1000hrs後の接触抵抗値の劣化を考慮すると、潜在性硬化剤の添加量はこの程度が限界値であると考えられる。

★50 【0059】有機酸を単体で添加した場合（試料番号4

21

04、405)に比べて、潜在性硬化剤を用いた場合(試験番号407、408)は、接触抵抗値が改善される方向にある。また有機酸の種類による差は、セバシン酸に比し、アジピン酸の方が接触抵抗値が低く、アジピン酸を使用するのが好ましい。

【0060】

【発明の効果】本発明により、地球環境汚染の問題に対処するはんだ代替用導電性接着剤として、安価で且つ導電性の優れた、またリペア性の優れた導電性接着剤を提供することができる。また、適度の有機酸を添加して導電性主フィラーの活性化を図ることにより、銀、金等の高価フィラーの重量部を大幅に削減し廉価な導電性接着剤を供給することができ、鉛フリー化のためのハンダの代替用として十分に適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の1実施例の錫フィラー／銀フィラー系導電性接着剤の配合割合と固着強度の関係の試験結果を示す図である。

【図2】 本発明の1実施例の錫フィラー／銀フィラー系導電性接着剤の配合割合と接触抵抗の関係の試験結果を示す図である。

【図3】 本発明の1実施例の錫フィラー／銀フィラー

22

系導電性接着剤の配合割合と電気比抵抗の関係の試験結果を示す図である。

【図4】 本発明の第2の実施例の錫・3.5銀共晶合金フィラー／銀フィラー系導電性接着剤の配合割合と固着強度の関係の試験結果を示す図である。

【図5】 本発明の第2の実施例の錫・3.5銀共晶合金フィラー／銀フィラー系導電性接着剤の配合割合と接触抵抗の関係の試験結果を示す図である。

【図6】 本発明の第2の実施例の錫・3.5銀共晶合金フィラー／銀フィラー系導電性接着剤の配合割合と電気比抵抗の関係の試験結果を示す図である。

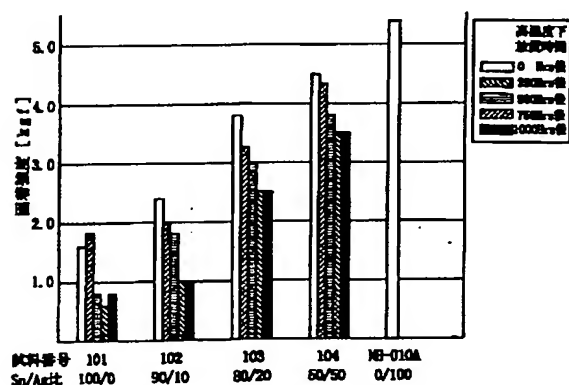
【図7】 本発明の第3の実施例の錫・3.5銀・1.2銅合金フィラー／銀フィラー系導電性接着剤の配合割合と固着強度の関係の試験結果を示す図である。

【図8】 本発明の第3の実施例の錫・3.5銀・1.2銅合金フィラー／銀フィラー系導電性接着剤の配合割合と接触抵抗の関係の試験結果を示す図である。

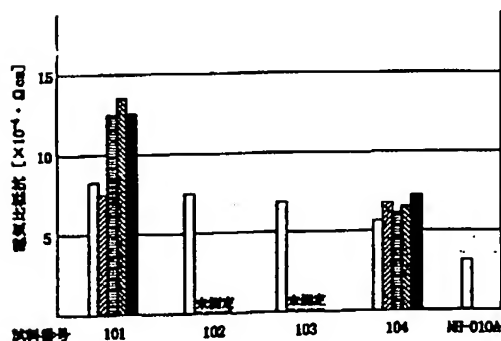
【図9】 本発明の第3の実施例の錫・3.5銀・1.2銅合金フィラー／銀フィラー系導電性接着剤の配合割合と電気比抵抗の関係の試験結果を示す図である。

【図10】 本発明の第3の実施例における熱衝撃試験の試験結果を示す図である。

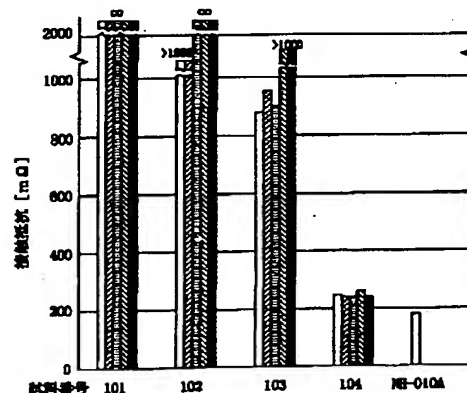
【図1】



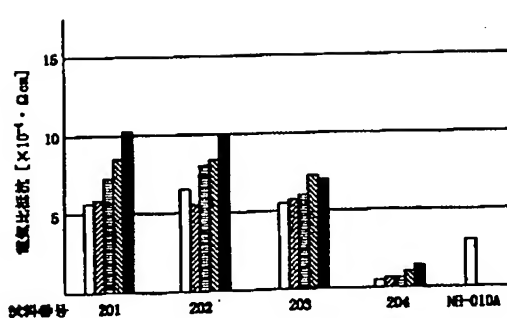
【図3】



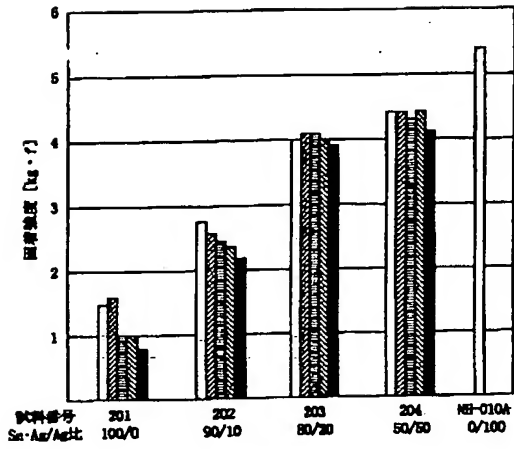
【図2】



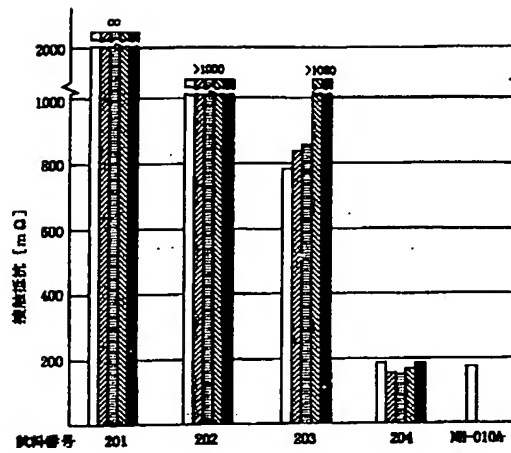
【図6】



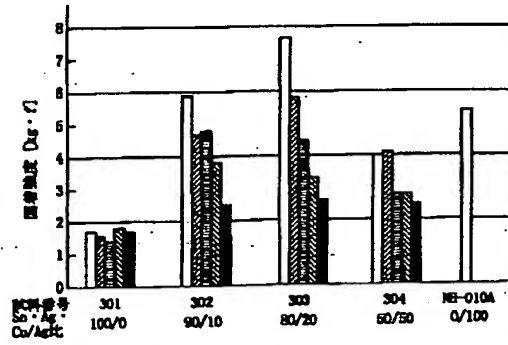
【図4】



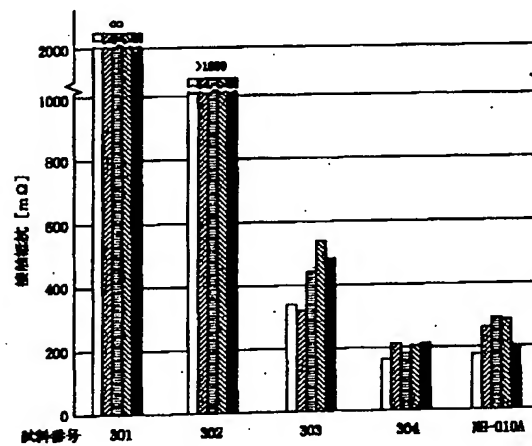
【図5】



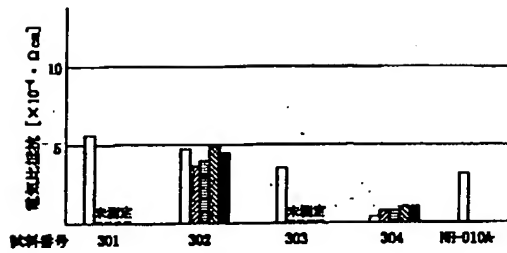
【図7】



【図8】



【図9】



【図10】

